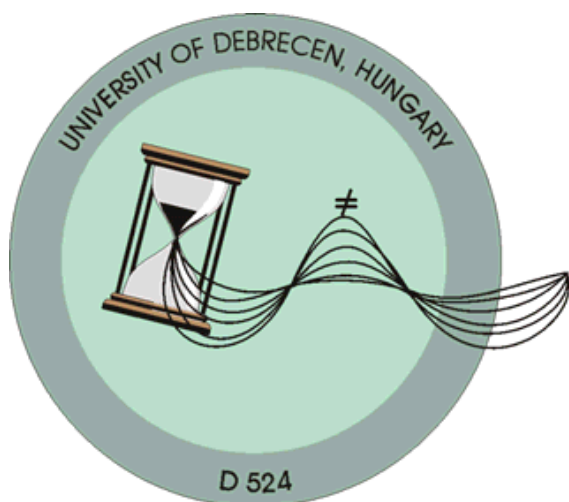




Kémiai reakciók az Os(VI)-Os(VIII)- perjodátion-formiátion rendszerben

Tudományos diákköri dolgozat

Bajusz Dávid

II. éves Vegyész MSc hallgató

Témavezető: Dr. Lente Gábor egyetemi docens

Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

2012.

TARTALOM

1. Bevezetés	2
2. Irodalmi áttekintés	3
2.1 Perjodátion	3
2.2 Ozmium-tetroxid	4
2.3 Perjodátion és ozmium-tetroxid együttes oxidáló hatása	5
2.3.1 Metán oxidációja metanollá	5
2.3.2 Jodidion oxidációja	6
2.3.3 Lemieux-Johnson oxidáció	7
2.3.4 Egyéb példák	7
2.4 A redukálószer: formiátion	8
3. Célkitűzés	9
4. Kísérleti körülmények	10
4.1 Felhasznált vegyszerek	10
4.2 A mérésekhez használt műszerek és számítógépes programok	10
5. A formiátion oxidációjának vizsgálata	11
5.1 Előkísérletek	11
5.1.1 A formiátion fogyásának követése	15
5.1.2 Az oxidációs termék azonosítása	15
5.2 Oxidáció perjodáttal	16
5.2.1 A perjodátion oldategyensúlya	19
5.3 Oxidáció perjodátion és ozmium-tetroxid elegyével	20
5.4 A kísérleti eredmények értelmezése	23
6. Az Os(VI)/perjodátion reakció vizsgálata	26
6.1 Az ozmátion átalakulása vizes oldatban	26
6.2 A reakció sztöchiometriájának meghatározása	28
6.3 A reakció kinetikai vizsgálata	30
7. Összefoglalás	33
8. Köszönetnyilvánítás	34
9. Irodalomjegyzék	35

1. Bevezetés

A metán metanollá történő oxidálása egy régen fennálló kihívás és egyelőre megoldatlan probléma a kémikusok számára. A metán a földgáz fő komponense, amelyet üzemanyagként és nyersanyagként is hasznosítanak. Tárolás és szállítás szempontjából azonban jobb alternatívát nyújt a folyékony metanol, amelynek felhasználása ráadásul rohamosan növekszik az utóbbi időkben. A metán metanollá történő átalakítása az erős C–H kötés, illetve a metanol további oxidációja miatt bonyolult feladat, amelyet sokféleképpen próbáltak már megoldani, homogén és heterogén reakciók útján egyaránt. A homogén oxidációt alacsony hőmérsékleten metán-oxidáló enzimekkel, illetve vízoldható Pt-sókkal, míg a heterogén oxidációt magas hőmérsékleten különféle fémoxidokkal próbálták meg kivitelezni. Ezen reakciók többsége az eddigi megfigyelések alapján gyökös mechanizmus szerint zajlik le, kivéve a *soft* karakterű nehézfémionokkal történő reakciót, amely esetében fémorganikus vegyületen keresztül lejátszódó oxidációt valószínűsítene.¹

Kutatócsoportunkban néhány éve kezdődött meg a perjodátion és az ozmium-tetroxid elegyének oxidáló hatását vizsgáló kutatómunka. A projekten jelenleg is több egyetemi hallgató és oktató dolgozik. A kutatás kiindulópontját képező megfigyelést a University of Washington kutatói, Dr. James M. Mayer és társai publikálták 2006-ban. A szerzők rámutattak, hogy az említett két anyag elegyével lehetséges a metán metanollá történő oxidációja, azonban érdekes módon külön-külön egyik oxidálószerrel sem tudták azt elvégezni. Ennek a hatásnak a mechanizmusa egyelőre nem ismert.

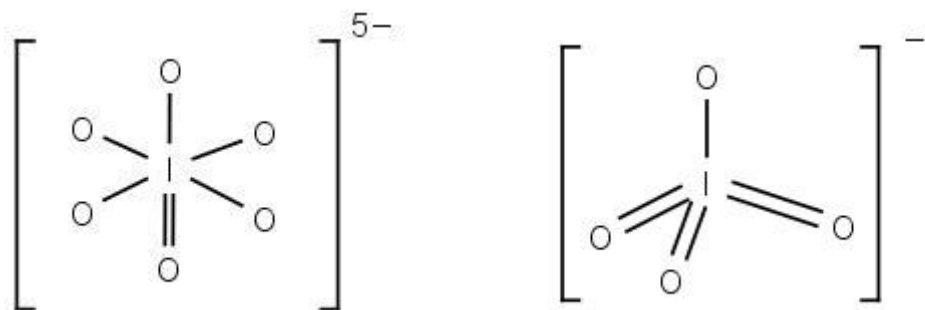
Bár a folyamatot laboratóriumi körülmények között sikerült megvalósítani, a cikkben megjelent eredmények alapján a reakció – eddigi formájában – korántsem hasznosítható gazdaságosan a metanol nagyléptékű előállítására. A reagensek oxidáló hatásának tanulmányozásával, az oxidáció mechanizmusának megértésével azonban elképzelhető, hogy a későbbiekben egy olyan módszert dolgozzunk ki, amely alkalmas erre a feladatra.

Mi a kutatómunkánk során az említett oxidálószer-elegynek a formiátionnal való reakcióját vizsgáljuk. Azért esett a választásunk erre az anyagra, mert könnyen hozzáférhető, vízoldható (ezáltal praktikusabb a reakciókinetikai vizsgálatok és a gyors ismételhetség szempontjából, mint pl. metánnal dolgozni), valamint megvan az az előnye, hogy a metánhoz hasonlóan C-H kötés oxidálódik benne. Kísérleti munkánkat kiterjesztettük a köztiterméként vagy mellékterméként megjelenő részecskék azonosítására és a rendszerben lezajló valamennyi kémiai folyamat kinetikai vizsgálatára is.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Perjodátion

A perjodátionok a jód oxoanionjai közé tartoznak, azon belül is a jód legnagyobb oxidációs állapota (+7) mellett létrejövő ionok.^{2,3} Akárcsak a perjódsav, a perjodátion is többféle szerkezetű lehet; ezek közül az IO_6^{5-} szerkezetű ortoperjodát-ion, valamint az IO_4^- szerkezetű metaperjodát-ion a leggyakoribbak (és legfontosabbak). Ebből is látszik, hogy a jód(VII) jellemző koordinációs száma vegyületeiben 6 és 4, körülményektől (pl. pH) függően.



1.ábra Az orto- és metaperjodát-ionok szerkezete

A perjódsav és a perjodátok vizes oldataiban számos termodinamikai egyensúly áll fenn a különféle jód(VII)-tartalmú ionok és molekulák között²:

	K (25 °C)	
$\text{H}_6\text{IO}_6^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+$	6,3	(1)
$\text{H}_5\text{IO}_6 \rightleftharpoons \text{H}_4\text{IO}_6^- + \text{H}^+$	$5,1 \times 10^{-4}$	(2)
$\text{H}_4\text{IO}_6^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + \text{H}^+$	$4,9 \times 10^{-9}$	(3)
$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{IO}_6^{3-} + \text{H}^+$	$2,5 \times 10^{-12}$	(4)
$\text{H}_4\text{IO}_6^- \rightleftharpoons \text{IO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	29	(5)
$2\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$	~820	(6)

Az oldat pH-jának növelése a fenti egyensúlyokat a deprotonálódás, dehidratáció és dimerizáció irányába tolja el, így (sorrendben) a következő ionok kerülnek túlsúlyba: $[\text{I}(\text{OH})_6]^+$, $[(\text{HO})_4\text{IO}_2]^-$, $[(\text{HO})_3\text{IO}_3]^{2-}$, $[(\text{HO})_2\text{IO}_4]^{3-}$, $[\text{IO}_4]^-$, majd $[(\text{HO})_2\text{I}_2\text{O}_8]^{4-}$. Az 5-ös számmal jelölt reakció egyensúlyi állandóját igen nehéz meghatározni, mert a víz koncentrációját nem lehet megváltoztatni. A feltüntetett irodalmi egyensúlyi állandó

helyességét a közelmúltban publikált munkák kétségbe vonták.^{1,4} I-127 NMR vizsgálatok szerint inkább az oktaéderes forma oldatbeli dominanciája valószínűsíthető.

A perjodátok jó oxidálószer, oxidációs potenciáljuk savas közegben a legnagyobb. Savas oldatuk képes a Mn(II)-iont gyorsan és kvantitatívan permanganátiónná (MnO_4^-) alakítani. A szerves kémiában mindkét szénatomon oxo-, hidroxi-, vagy amino-csoportokat tartalmazó C-C kötések specifikus hasítására használják, leginkább a szénhidrátok és a nukleinsavak kémiájában.

2.2 Ozmium-tetroxid

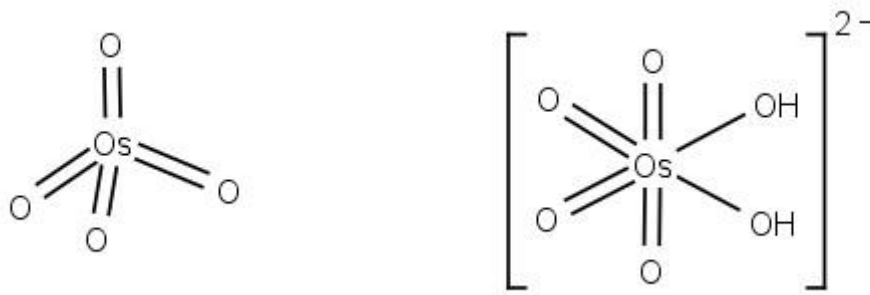
Az ozmium azon ritka elemek egyike, amelyek valamely stabil vegyületükben megvalósítják a +8-as oxidációs állapotot (az ozmiumon kívül csak a ruténium és a xenon fordul elő ebben az oxidációs állapotban). Ezen vegyületek egyike az ozmium-tetroxid, amely a legismertebb és legszélesebb körben tanulmányozott ozmiumvegyület, többek között magát az elemet is ebben a formában fedezték fel.²

Az ozmium-tetroxid halványsárga, kristályos vegyület (op. 40 °C, fp. 130 °C). Illékony, jellegzetes szagú (gr. osme = szag) gőze erősen mérgező. Gázfázisban szabályos tetraéderes, szilárd fázisban kissé torzult tetraéderes molekulákat alkot.⁵ Kristályai apoláris oldószerekben jól, vízben mérsékelten oldhatók ($72,4 \text{ g/dm}^3$ 25 °C-on)⁶, a keletkező oldat gyengén savas a következő egyensúlyi folyamat következtében⁷:



Ahogy a fenti egyenletben szereplő molekulák is mutatják, az ozmium(VIII) koordinációs száma a jód(VII)-hez hasonlóan leggyakrabban 4, illetve 6. A vizes oldatban jelen lévő részecskék szerkezete a **2. ábrán** látható.

Az OsO_4 erős oxidálószer, főleg biológiai festékanyagként, valamint a szerves kémiában a C=C kötésű vegyületek *cis*-konformációjú vicinális diolokká történő oxidálására használják.² Az utóbbi reakciót vizes közegben végzik, az ozmium-tetroxidot katalitikus mennyiségben alkalmazzák (toxicitása és magas ára miatt), a képződő Os(VI)-vegyület perozmáttá való visszaalakítására pedig hidrogén-peroxidot vagy egyéb, a képződő diolokkal nem reagáló oxidálószerrel használnak.



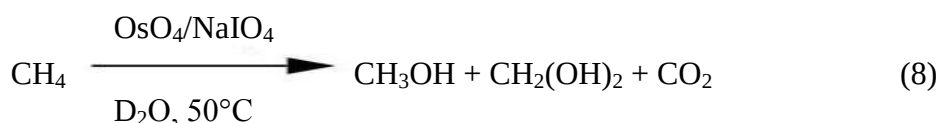
2.ábra Az ozmium-tetroxid és a perozmát-ion (*cisz*-[dihidroxo-tetraoxo-ozmát(VIII)]-ion) szerkezete

2.3 Perjodátion és ozmium-tetroxid együttes oxidáló hatása

2.3.1 Metán oxidációja metanollá

James M. Mayer és munkatársai 2006-ban publikálták cikküket, amelyben leírják a metán perjodátionnal és ozmium-tetroxiddal történő oxidálásával kapcsolatos kísérleteik eredményeit.¹ A metanol további oxidációja ebben a rendszerben is problémát jelent, azonban megállapították, hogy a metán gátolja ezt a folyamatot.

A szerzők kísérleteiket 9,5 atm (vizes oldatban 12 mM koncentrációnak megfelelő) metánnal megtöltött, majd leforrasztott NMR-csővekben végezték, a reakcióelegy mindkét oxidálószerre nézve 50 mM koncentrációjú deuterált vizes oldatot tartalmazott. A hőmérsékletet 50 °C-on tartották. A rendszerben lejátszódó bruttó reakció a következő:



A reakció követését és a termékek azonosítását ¹H és ¹³C NMR spektroszkópiával végezték, referenciavegyületként C₆Me₆ deuterált benzolos oldatát helyezték el az NMR csövön belül egy lezárt kapillárisban. A reakciót 5 napig követték, ezalatt a metanol koncentrációja 0,32 mM-ra nőtt, a metándiol (formalin) 0,24 mM-os koncentrációt ért el. A keletkezett metanol koncentrációja 0,6%-a az oxidálószerek kezdeti koncentrációjának és 2,7%-a a metán kezdeti koncentrációjának. A kísérleteket anaerob körülmények között végezték, így más oxidálószer nem volt jelen a jód(VII)-en és az Os(VIII)-on kívül. A metán oxidációs termékei nem voltak detektálhatók sem ¹H, sem ¹³C NMR módszerrel azokban az

esetekben, amikor csak az egyik oxidálószeret alkalmazták. (A csak OsO_4 -dal végzett kísérlet esetén a pH-t foszfátpufferrel az 50 mM-os Na-perjodát pH-értékére állították.) Ebből azt a következtetést vonták le, hogy mindkét oxidálószer egyidejű jelenléte szükséges a sikeres oxidációhoz.

Az oxidáció mechanizmusával kapcsolatban a következő megállapításokat tették: egyrészt kizárták a hidroxilgyökök szerepét az oxidációban (korábbi, nagyobb alkánokkal végzett kísérletek eredményei alapján), másrészt valószínűsítik, hogy a metán nem koordinálódik az ozmiumhoz (az OsO_4 erős ligandumokkal, pl. piridinnel szembeni csekély affinitására hivatkozva).

A szerzők ezen kívül a metanol további oxidálódását is tanulmányozták. Kísérleteikben megmutatták, hogy argonatmoszférában ($p = 9,5 \text{ atm}$) 5 mM metanolt az oxidálószer-elegy 3 óra alatt teljesen elfogyaszt (10 perc alatt a metanol 64%-a már elreagált); ellenben metánatmoszférában ($p = 9,5 \text{ atm}$) a metanolnak csupán 18%-a oxidálódott 5 nap alatt: ez 3 nagyságrendnyi sebességcsökkenést jelent. További kísérletekkel igazolták, hogy a metán felelős az inhibícióért, ezek közül külön említést érdemel a metán oxidációs termékeihez rendelhető inhibíciós hatás kizárása: a reakció közben eltávolították a gáztérben lévő metánt, majd friss metánnal töltötték meg az NMR csövet, amelynek hatására nem következett be változás a reakció sebességében, tehát a gátló hatás valóban a metánnak, nem pedig valamelyik oxidációs terméknek köszönhető. Ez az inhibíciós hatás 500 mM koncentrációjú foszfátpufferben nem volt észlelhető.

A metanol csak perjodáttal, illetve csak ozmium-tetroxiddal való oxidációjának vizsgálata során megállapították, hogy a két anyag külön-külön sokkal lassabban reagál a metanollal, mint együtt. Ebből arra következtettek, hogy egy különösen aktív oxidálószer keletkezik az OsO_4 és a IO_4^- reakciójában, ugyanakkor erre semmilyen optikai spektroszkópai bizonyítékot nem találtak.

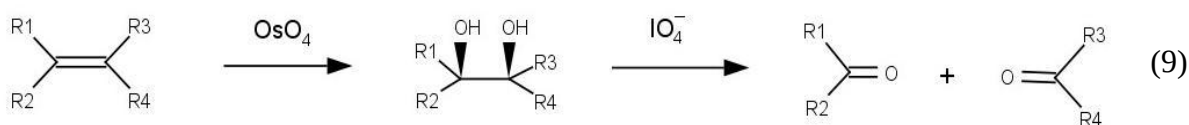
2.3.2 Jodidion oxidációja

Kutatócsoportunk egyik korábbi tagja, Timári István 2010-ben szakdolgozatában közölte az ozmium-tetroxid/perjodátion rendszer jodidionnal való reakciójával kapcsolatos kutatási eredményeit.⁸ Munkája során igazolta, hogy a szinergikus hatás az eredetitől lényegesen különböző rendszerben is tapasztalható (jelen esetben jodidion, mint redukálószer jelenlétében). A metán oxidációjához képest különbséget jelent az, hogy a jodidiont a perjodátion önmagában is oxidálja, ugyanakkor jóval lassabban, mint az ozmium-tetroxiddal

való együttes alkalmazás esetén. Megállapította, hogy a legnagyobb relatív sebességkülönbség bórapufferben tapasztalható. (Ebből kiindulva a formiátionnal való reakciót is elsősorban bórapufferben vizsgáltuk.) Az ozmium-tetroxid és perjodátion közötti adduktumképződést ő is kizárta spektrofotometriás, pH-potenciometriás, ^{127}I NMR spektroszkópiás és ESI-TOF tömegspektrometriás mérések eredményeire támaszkodva. A szinergikus hatás lehetséges magyarázataként az ozmium-tetroxidnak a jodidion-perjodátion reakció egyik köztitermékével (célszerűen a jodátionnal) való reakcióját vetette fel.

2.3.3 Lemieux-Johnson oxidáció

A szerves kémiában a két oxidálószer elegyét olefinek oxovegyületekké történő oxidációjára használják.⁹ A felfedezőiről elnevezett reakció első lépésében az ozmium-tetroxid vicinális diollá alakítja az olefint, a második lépésben pedig a perjodátion felhasítja a C–C kötést, miközben a vegyületet két aldehiddé vagy ketonná oxidálja. Mindkét lépés gyűrűs köztiterméken keresztül játszódik le.



A reakcióban kettős szerepe van a perjodátionnak, mivel a vicinális diol mellett az első lépés során keletkező Os(VI)-vegyületet is oxidálja, regenerálva ezzel a katalitikus mennyiségben jelenlévő Os(VIII)-at.

2.3.4 Egyéb példák

Indiai kutatók vizsgálták az elegy reakcióját dimetil-formamiddal¹⁰, illetve redukáló cukrokkal¹¹. Mindkét esetben azt találták, hogy a választott reagenssel az Os(VIII)-tartalmú részecske komplexet képez, amelyből a reakció terméke, illetve Os(VI)-tartalmú részecske keletkezik a folyamat sebesség-meghatározó lépésében. Az Os(VI)-ot a perjodátion visszaalakítja Os(VIII)-cá.

2.4 A redukálószer: formiátion

A redukálószer kiválasztásánál alapvető szempont volt, hogy a vegyület vízzoldható, stabil, valamint lehetőleg könnyen hozzáférhető legyen. A hangyasav savmaradékionja, a formiátion eleget tesz a fenti követelményeknek, emellett megvan az az előnyös tulajdonsága, hogy valószínűsíthetően csak egy oxidációs termék keletkezik belőle (HCO_3^- , majd ennek egyensúlyi folyamataiban képződő CO_3^{2-} , H_2CO_3 , illetve CO_2). További előnye, hogy a metánhoz hasonlóan itt is egy C–H kötés oxidálódik. Az oxidációt, illetve a keletkező hidrogénkarbonát-ion oldategyensúlyát leíró reakciók és egyensúlyi állandóik²:



3. Célkitűzés

Célunk volt a perjodátion/ozmium-tetroxid rendszer és a formiátion reakciójának kinetikai vizsgálata, a sebességi egyenlet meghatározása, valamint egy, a reakciót leíró kinetikai modell felállítása.

Tágabb értelemben kutatásunk célja a perjodátion és az ozmium-tetroxid elegyével történő oxidáció mechanizmusának felderítése, a két anyag oxidációs reakcióiban tapasztalható szinergikus hatás vizsgálata.

Kutatómunkánkat kiterjesztettük az oxidáció során köztiterméként vagy mellékterméként megjelenő részecskék azonosítására és az Os(VI)-Os(VIII)-perjodátion-formiátion rendszerben lezajló valamennyi kémiai folyamat kinetikai vizsgálatára is.

4. Kísérleti körülmények

4.1 Felhasznált vegyszerek

A kísérletek során analitikai tisztaságú vegyszerekből általunk készített oldatokat használtunk. A formiátionokat HCOONa (Reanal, a.l.t.), a perjodátionokat NaIO_4 (Reanal, a.l.t.) formájában juttattuk az oldatba. Az ozmium-tetroxid törzsoldatot szilárd OsO_4 -ból készítettük (W.C. Heraeus GMBH Hanau). Az ozmátionnal végzett kísérletek során az ozmátiont tartalmazó oldatot kristályvizes kálium-ozmátból készítettük ($\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich). Az oldatokat kétszer ioncserélt és ultraszűrt (*MILLI-Q RG* tisztítórendszer) vízből készítettük.

Kísérleteinket állandó pH (9,2) és ionerősség ($I = 1 \text{ M}$) mellett végeztük, ezért a reakcióelegyek szinte minden esetben tartalmaztak bóraxot ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Spektrum 3D, a. l.t.) $0,01 \text{ M}$ koncentrációban és Na-perklorátot ($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Reachim, p.) 1 M koncentrációban.

Az NMR módszerrel történő mérések során felhasznált oldatokat nagytisztaságú deuterált vízből (D_2O , Aldrich) készítettük.

4.2 A mérésekhez használt műszerek és számítógépes programok

Az előkísérleteket egy *Perkin Elmer Lambda 25* típusú kétsugaras spektrofotométerrel végeztük, a kinetikai méréseket pedig egy *HP-8543* diódasoros spektrofotométerrel. Egy kísérlet során általában 60 mért pontot vettünk fel.

Az anyagokat $0,874 \text{ cm}$ -es optikai úthosszú kvarc tandemküvetében reagáltattuk. A mérésekhez szükséges állandó hőmérsékletet egy *HETO CBN 18-30* termosztáttal és cirkuláló vízfürdővel biztosítottuk.

Az NMR módszerrel történő kísérleteket egy 360 MHz -es *Bruker* spektrométerrel végeztük.

A gyorskinetikai kísérleteket egy *Applied Photophysics SX-18.MV* típusú szekvenciális stopped-flow készüléken végeztük.

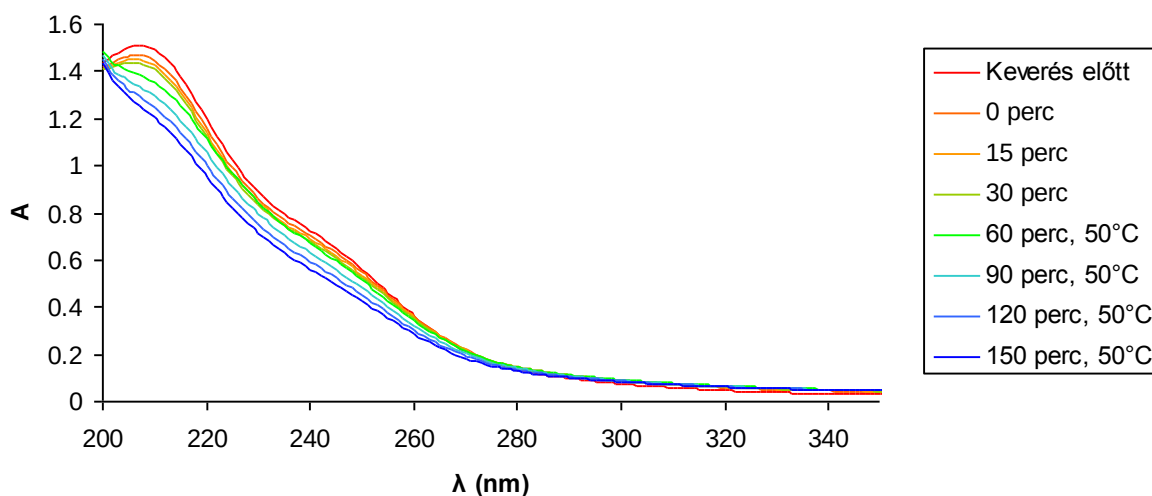
Az adatokat a *Micromath Scientist 2.01*, illetve a *Microsoft Excel* programok segítségével értékeltük ki. Az irodalmi összefoglalóban szereplő ábrák megszerkesztéséhez a *Marvin Beans 5.3.8* programot használtam.

5. A formiátion oxidációjának vizsgálata

5.1 Előkísérletek

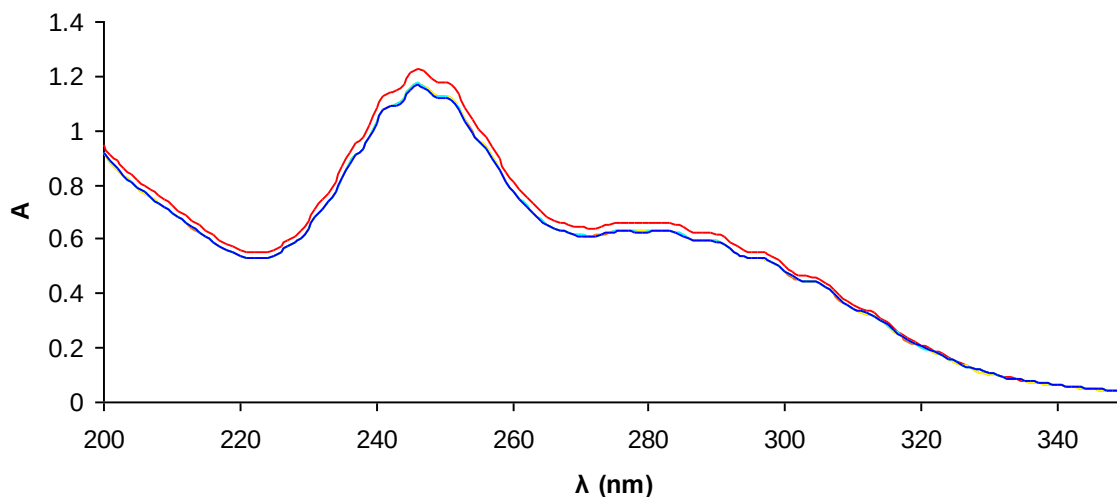
Először külön-külön felvettük az összes reaktáns UV/VIS spektrumát 0,01 M bórapufferben. A perjodátion ($\lambda_{\max} = 208 \text{ nm}$) és az ozmium-tetroxid ($\lambda_{\max} = 246 \text{ nm}$) igen erőteljesen elnyelő részecskék ($\epsilon \sim 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), a formiátionnak nem jelentős az elnyelése. Bár minden reaktánsnak gyakorlatilag 0 az abszorbanciája 350 nm fölött, a kezdeti, tájékozódó jellegű kísérletek során viszonylag nagy hullámhossztartományban figyeltük a reakciókat (200 és 600 nm között), mivel 350 nm-nél nagyobb hullámhosszon elnyelő részecskék is keletkezhetnek a reakcióban, pl. jód vagy trijodidion.

A kísérleteket hosszú ideig (órákig) figyeltük: egyelőre arra kerestük a választ, hogy a reakció lejátszódik-e az egyes oxidálószerekkel külön-külön és együtt. A formiátion és a perjodátion közötti reakció mérési eredményei láthatók a **3. ábrán**.



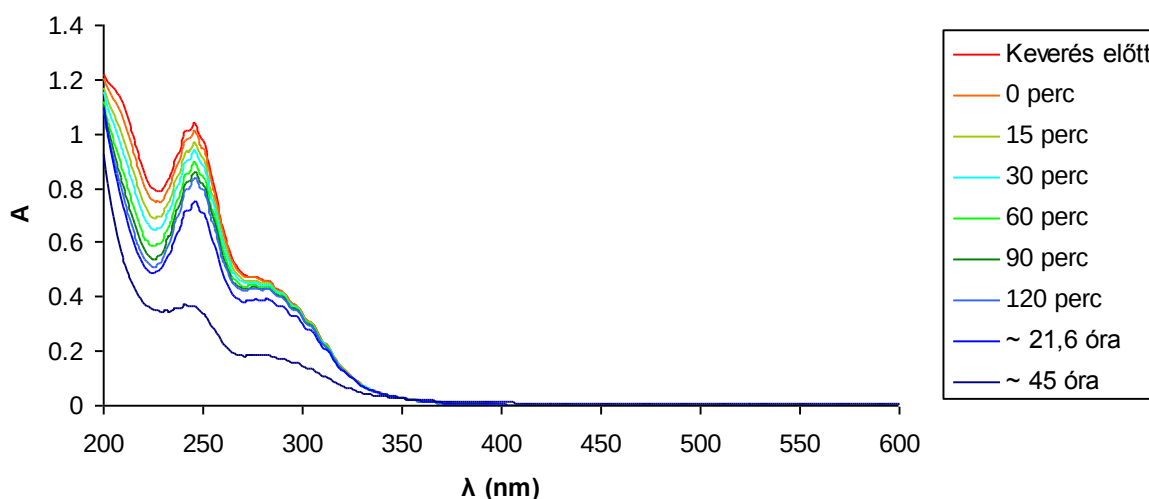
3. ábra Spektrális változások a perjodátion és a formiátion reakciójában. $[\text{IO}_4^-] = 2,04 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{HCOO}^-] = 5,50 \times 10^{-4} \text{ M}$; pH = 9,2; T = 25 °C, majd 50 °C

A reakciót két és fél óráig követtük, az első óra eltelte után a hőmérsékletet 50 °C-ra emeltük a folyamat gyorsítása végett. Kétségkívül történt mérhető változás a rendszerben, úgyhogy ezen a ponton megállapíthattuk, hogy a perjodátion önmagában is képes oxidálni a formiátiont.



4. ábra Spektrális megfigyelések az OsO_4 -formiátion rendszerben. $[\text{OsO}_4] = 8,50 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{HCOO}^-] = 5,50 \times 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH} = 9,2$; $T = 25^\circ \text{C}$

Ugyanez a következtetés már nem vonható le az OsO_4 -formiátion reakció esetén. A rendszerben több mint másfél órai megfigyelés után sem tapasztaltunk szignifikáns spektrális változást (**4. ábra**), amely azt jelenti, hogy az ozmium-tetroxid nem képes önállóan oxidálni a formiátiont. Az ábrán látható kismértékű változás az összekeverés után röviddel játszódik le: ennek oka az ozmium-tetroxid fázisegyensúlyának beállása (párolgás).



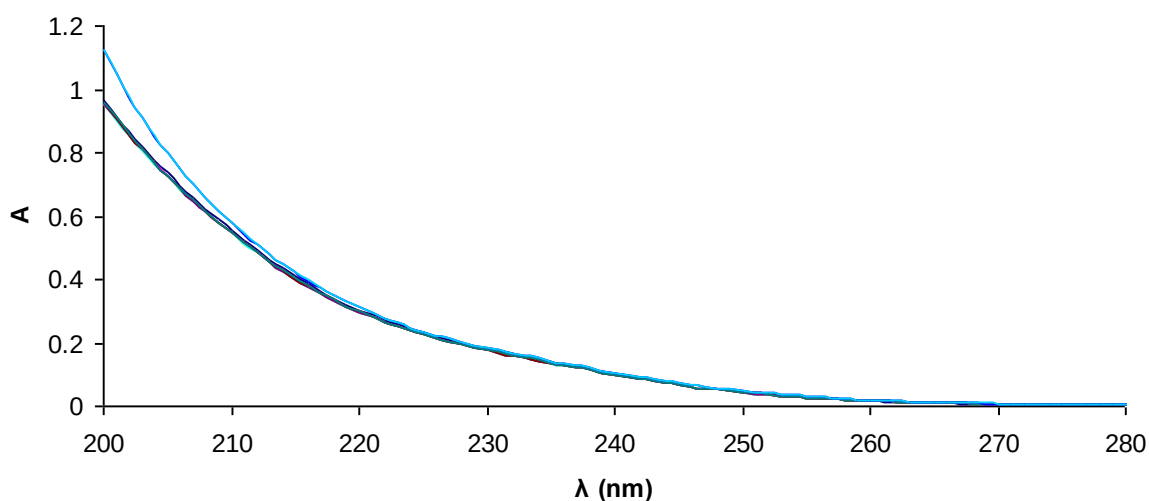
5. ábra Spektrális változások a $\text{NaIO}_4/\text{OsO}_4$ rendszer és a formiátion reakciójában. $[\text{IO}_4^-] = 1,02 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{OsO}_4] = 5,10 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{HCOO}^-] = 5,50 \times 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH} = 9,2$; $T = 25^\circ \text{C}$

A két oxidálószerzt együttesen alkalmazva intenzívebb változást tapasztaltunk a rendszerben, mint az előző két esetben (**5. ábra**). A harmadnap (~ 45 óra) felvett spektrum élesen különbözik az előzőektől, leginkább az ozmium-tetroxid elnyelési maximuma (246 nm) környékén. Ennek a magyarázata egyrészt az lehet, hogy az ozmium-tetroxid szivárgott a küvetából, másrészt pedig az, hogy megtámadta a küvetta műanyag dugóját.

Amint látható, 350 nm fölött nincs elnyelés a folyamat során, tehát a jód és a trijodid-ion keletkezését kizárhatjuk. Ez a megfigyelés a többi kísérletre is igaz, a róluk készült spektrumsorok képein nem ábrázoltam azt a tartományt, ahol az abszorbancia végig 0.

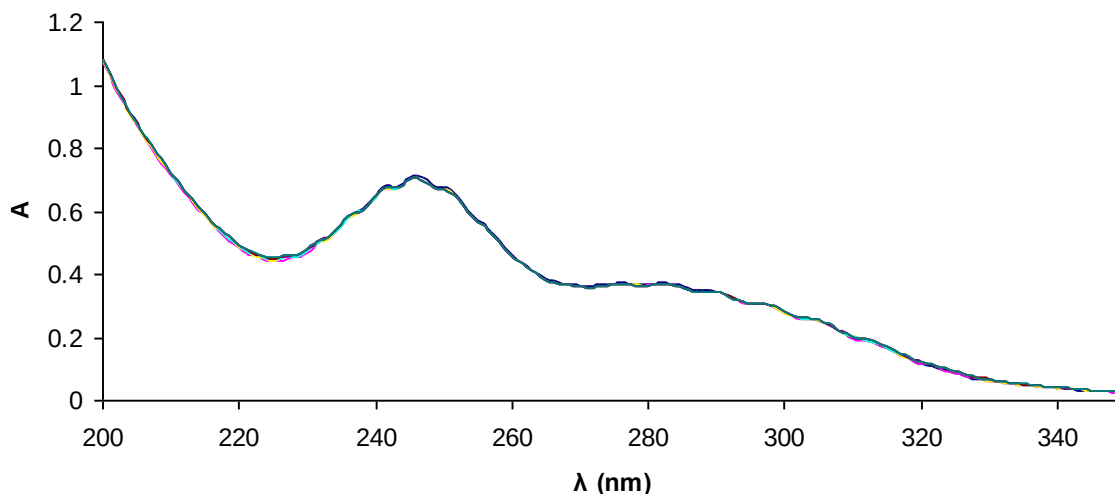
Sem a $\text{NaIO}_4/\text{HCOONa}$, sem pedig a $\text{NaIO}_4/\text{OsO}_4/\text{HCOONa}$ rendszerben felvett spektrumsornak nincs izobesztikus pontja: bár a vonalak 300 nm környékén majdnem összeérnek, ez azzal magyarázható, hogy az elnyelő részecskék moláris abszorbanciája már meglehetősen kicsi a spektrumnak ezen a részén, így a kis koncentrációváltozások alig észlelhetők.

A kezdeti megfigyelések és következtetések után választ kerestünk arra is, hogy mi lehet a perjodátionból keletkező redukciós termék. A jodátiont valószínűsítettük, így elvégeztünk két kísérletet is, amelyben a formiátiont a jodátionnal próbáltuk meg oxidálni: először magában (**6. ábra**), majd ozmium-tetroxiddal együtt (**7. ábra**).



6. ábra Az jodátion-formiátion rendszerben nem figyelhető meg jelentős változás. $[\text{IO}_3^-] = 2,03 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{HCOO}^-] = 5,50 \times 10^{-4} \text{ M}$; pH = 9,2; T = 25 °C, majd 50 °C

A jodátion-formiátion rendszert közel négy óráig figyeltük, az utolsó fél órában a hőmérsékletet megemeltük 50 °C-ra, de így sem tapasztaltunk szignifikáns változást.



7. ábra A $\text{NaIO}_3/\text{OsO}_4$ rendszer és a formiátion nem reagál egymással jelentős mértékben. $[\text{IO}_3^-] = 1,02 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{OsO}_4] = 5,10 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{HCOO}^-] = 5,50 \times 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH} = 9,2$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

A jodátion/ozmium-tetroxid/formiátion rendszert 2 óráig figyeltük és ezalatt nem volt mérhető számottevő spektrális változás. A kísérlet eredményeiből levonhatjuk a következtetést, miszerint a perjodátionból keletkező redukciós termék mindkét esetben nagy valószínűséggel a jodátion.

A pH hatásáról már volt annyi előzetes információnk, hogy a jodidion oxidációja bóraxos közegben a leggyorsabb.⁸ Ettől függetlenül – ellenőrzés gyanánt – elvégeztük a reakció követését kénsavas ($\text{pH} = 1,7$), ecetsav/acetát pufferes ($\text{pH} = 4,76$) és nátrium-hidroxidos ($\text{pH} = 12$) közegben is. A mérések a korábbi tapasztalatot igazolták: a reakció 9,2-es pH-n volt a leggyorsabb. Ennek megfelelően a későbbi kísérleteinket is bóraxos közegben végeztük.

Az előkísérletek során világossá vált, hogy a spektrumok látható tartománybeli része lényegtelen az általunk vizsgált reakciók szempontjából, hiszen oldataink végig színtelenek: ezért a későbbiekben csak 200 és 400 (majd 350) nm között vettük fel a spektrumokat.

5.1.1 A formiátion fogyásának követése

A formiátion kimutatása a reakcióban problémát jelent, mivel – a többi reaktánshoz képest – elhanyagolható az elnyelése az UV és a látható tartományban. Arról, hogy a formiátion valóban részt vesz a reakcióban, NMR módszerrel végzett kísérletek segítségével győződünk meg.

Ehhez először a kísérleteink során használt anyagokból deuterált vizes oldatokat készítettünk. Két reakcióelegyet állítottunk össze: az egyik nem tartalmazott ozmium-tetroxidot, a másikban a két oxidálószer koncentrációja azonos volt. A többi anyag koncentrációja azonos volt a két elegyben. A teljes térfogat 1-1 ml volt, az oxidálószereket az utolsó lépésben töltöttük az NMR-csővekbe.

A reakciót kb. fél óránként, majd naponként elvégzett ^1H NMR mérésekkel követtük. Az egyszerűen deuterált vízmolekula igen nagy és széles jelet adott a spektrumban (a gyors protoncsere-folyamatok következtében), viszont 64 mérést összegezve már egy jelentős intenzitású jelet detektáltunk 8,5 ppm körül. (A teljes mérési idő kb. 2,5 perc volt.) Ezt a jelet hozzárendeltük a formiátionhoz. A jelintenzitás fokozatosan csökkent az órák, illetve napok során, amelyből az következik, hogy a formiátion valóban fogy a reakcióban.

5.1.2 Az oxidációs termék azonosítása

Szintén NMR módszerrel próbáltuk meg azonosítani a formiátionból keletkező oxidációs terméket. Ehhez a perjodátionnal történő oxidációt vettük alapul, a kísérlethez ^{13}C -izotópot tartalmazó Na-formiátot használtunk, a reakciót pedig ^1H és ^{13}C NMR mérésekkel követtük. Az oxidálószer tízszeres feleslegben alkalmaztuk. Egy frissen elkészített, valamint egy három, illetve egy nyolc nappal korábban összeállított reakcióelegy spektrumait vettük fel. (A hosszú reakcióidőre azért volt szükség, hogy jelentős mennyiségű termék keletkezhesen.)

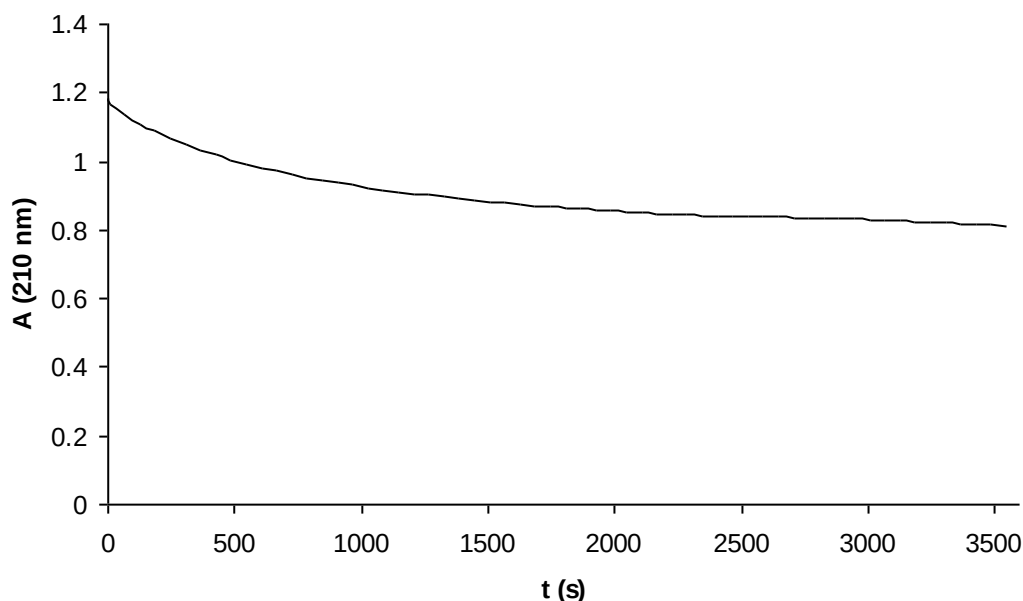
A ^1H NMR spektrumokban két jelet detektáltunk, 8,16 és 8,69 ppm-nél (azonos intenzitással), amelyeket a formiátionban a szénatomhoz kapcsolódó protonhoz rendeltünk hozzá. Ebben a kísérletben nem tartalmazott bóraxot a reakcióelegy, így a formiátion mellett hangyasav is jelen lehetett. Elvileg tehát a karboxilcsoport protonját is detektálhattuk volna, az viszont a deuterált vízzel gyors protoncsere-folyamatokban vesz részt, így nem ad jelet. Nem szabad azonban elfelejtenünk, hogy ebben a kísérletben ^{13}C -izotópot tartalmazó Na-formiátot használtunk, így a két jel minden valószínűség szerint a ^1H - ^{13}C spin-spin

csatolásból származó dublett (tehát valójában egy jel). A két csúcs távolsága 0,53 ppm, ami a 360 MHz-es készüléken 191 Hz-nek felel meg. Ez az érték az egykötéses ^1H - ^{13}C csatolási állandók értéktartományán belül van. A vegyszerünk tisztaságát jelzi, hogy a jel „közepén” nem észleltük a ^{12}C -tartalmú formiátiontól várható csúcsot. A három, illetve nyolc napos reakcióelegyekben már nem detektáltuk a jelet, tehát addigra a formiátion gyakorlatilag teljes mértékben elfogyott.

Az utóbbi megállapítást megerősítik a ^{13}C NMR spektrumok is. A frissen elkészített oldatban egyetlen jelet detektáltunk 171 ppm kémiai eltolódásnál, amelyet a formiátionhoz rendeltünk hozzá. A többnapos reakcióelegyekben ezt a jelet már nem detektáltuk, helyette 124,7 ppm-nél kaptunk egy csúcsot, amelyet a termékhez rendeltünk hozzá. A terméket belső standard módszerrel próbáltuk meg azonosítani: előzetes elképzelésünknek megfelelően elsősorban arra voltunk kíváncsiak, hogy a hidrogénkarbonát-ionról van-e szó. Ennek megfelelően a reakcióelegyhez ^{13}C -tartalmú NaHCO_3 -ot adtunk, majd újra felvettük a ^{13}C NMR-spektrumát. Meglepetésünkre a hidrogénkarbonát-ion 160,2 ppm kémiai eltolódásnál adott egy csúcsot, így azt nem azonosíthattuk a reakció termékével. Mindemellett a termék szénatomjának kémiai eltolódása (124,7 ppm) jóval kisebb, mint amit egy $\text{C}=\text{O}$ kötést tartalmazó vegyülettől várnánk. Az eredmények ismeretében felmerült egy olyan elképzelés, hogy a termék esetleg az oxalátion vagy az ortoformiátion lehet. Az előbbit támasztaná alá az, hogy a termék ^1H NMR spektrumában egyetlen jelet sem detektáltunk. Hozzá kell azonban tenni, hogy ennek más okai is lehetnek, pl. egy jel összeolvadása a nagy intenzitású HDO-jellel. Így elméletileg az ortoformiátion is szóba jöhet, ezzel pl. jobban értelmezhető lenne a 124,7 ppm-nél jelentkező ^{13}C NMR-jel. Egyelőre azonban nem tudjuk kísérleti eredményekkel alátámasztani ezeket a feltételezéseket.

5.2 Oxidáció perjodátionnal

Az előkísérletek után megkezdtük a részletes reakciókinetikai vizsgálatokat, ezek közül először a perjodátion/formiátion rendszerről kapott eredményeket mutatom be. A kísérleteket (az innentől bemutatott összes kísérletet) diódasoros spektrofotométerrel végeztük, 60 spektrumot vettünk fel mérésenként és 60, illetve 15 percig figyeltük a reakciót. A nagy adatmennyiség miatt 5 nm-es felbontással vettük fel a spektrumokat, így a kinetikai görbéket az abszorpció maximumoktól kissé eltérő hullámhosszokon, 210 és 245 nm-en ábrázoltam (208 és 246 nm helyett).

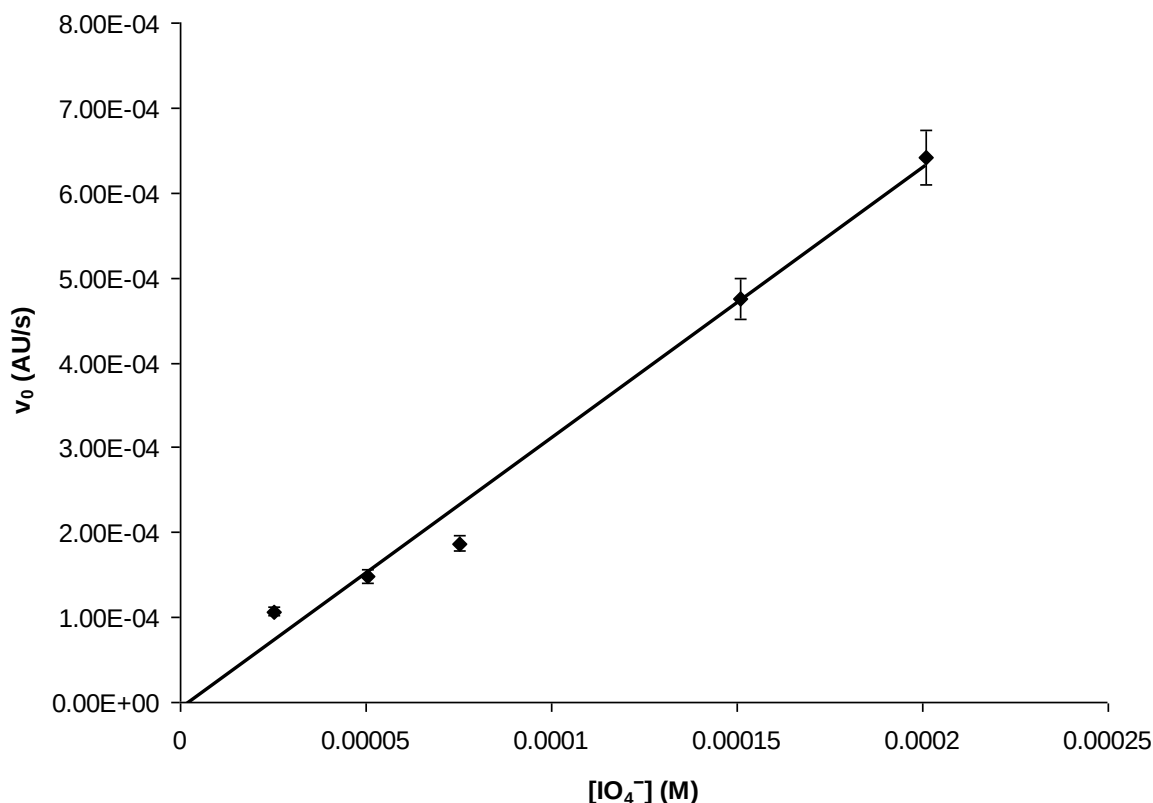


8. ábra A perjodátion és a formiátion reakciójának kinetikai görbéje. $[\text{IO}_4^-] = 1,94 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{HCOO}^-] = 3,44 \times 10^{-3} \text{ M}$; $\text{pH} = 9,2$; $I = 1 \text{ M}$; $T = 25^\circ\text{C}$

A kinetikai görbék alakja a **8. ábrán** látható görbe alakjához hasonló: egy kezdeti, gyorsan csökkenő szakaszt egy elnyújtott, közel lineárisan csökkenő szakasz követ. A görbék különböző szakaszait másodfokú, illetve lineáris függvényekkel illesztettük: az illesztett görbék egyenletében a független változó első hatványának együtthatója adja meg a reakció sebességét: ez a kezdeti szakasz esetén a reakció kezdeti sebessége, a lineáris szakasz esetén pedig a reakció későbbi felének állandósult sebessége.

A különböző reaktánsok hatását a reakció sebességére a kezdeti sebességek módszerével tanulmányoztuk, azaz különböző reakcióelegy-összetétel mellett elvégzett kísérletek során mért reakciósebességeket hasonlítottuk össze. Ehhez a változtatott koncentrációjú reaktáns koncentrációjának függvényében ábrázoltuk a kezdeti sebességeket és/vagy az állandósult sebességeket.

A **9. ábrán** a perjodátion kezdeti koncentrációjának hatása látható a reakció kezdeti sebességére. A mért pontokra origón átmenő egyenes illeszthető, amely arra utal, hogy a reakcióban a perjodátion rendűsége 1, azaz a perjodátion koncentrációja a sebességi egyenletben első hatványon szerepel.



9. ábra A NaIO_4 kezdeti koncentrációjának hatása a perjodátion-formiátion reakció sebességére. $[\text{HCOO}^-] = 3,44 \times 10^{-3} \text{ M}$; $\text{pH} = 9,2$; $I = 1 \text{ M}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\lambda = 210 \text{ nm}$.

Az előzőnél kissé nehezebb feladat a formiátion rendűségének vizsgálata. Mivel maga a formiátion nem elnyelő részecske (kicsi a moláris abszorbanciája), ezért a mérés során elsősorban a perjodátion fogyásának sebességét tudjuk detektálni, nem a formiátionét. Ettől függetlenül a mérések így is használható eredményeket adtak, hiszen a reakció során mindkét reaktáns fogy (**10. ábra**).

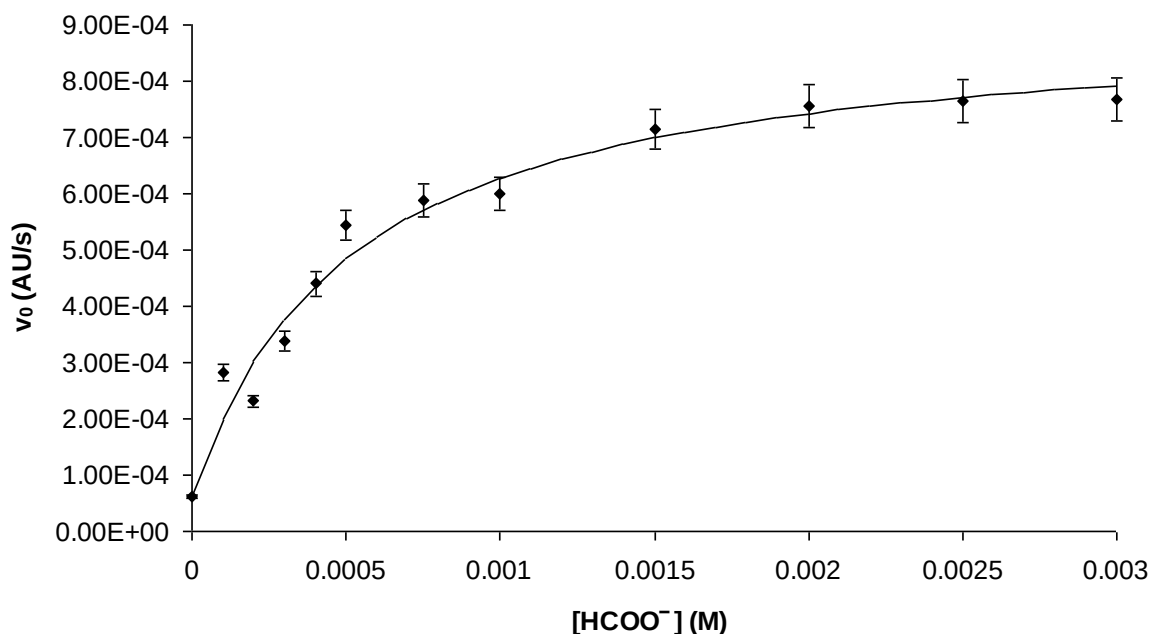
Amint látható, a mért pontok telítési görbével illeszthetők, amelynek általános képlete:

$$y = ax/(1 + bx) + c, \quad (14)$$

ahol a és b állandók (a görbe paraméterei). Az illesztett görbe paraméterei: $a = 1,7 \pm 0,4 \text{ s}^{-1}$; $b = 1960 \pm 460 \text{ dm}^3/\text{mol}$ és $c = 6,10 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

A reakciósebesség koncentrációfüggését leíró telítési görbe összetett reakciómechanizmusra utal, azon belül is általában a következő két jelenség egyikére: a

reaktánsok asszociációjára, vagy arra, hogy a reakciómechanizmusban több lépés is lehet sebesség-meghatározó lépés a koncentrációviszonyoktól függően.



10. ábra A HCOONa kezdeti koncentrációjának hatása a perjodátion-formiátion reakció sebességére. $[\text{IO}_4^-] = 1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH} = 9,2$; $I = 1 \text{ M}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\lambda = 210 \text{ nm}$.

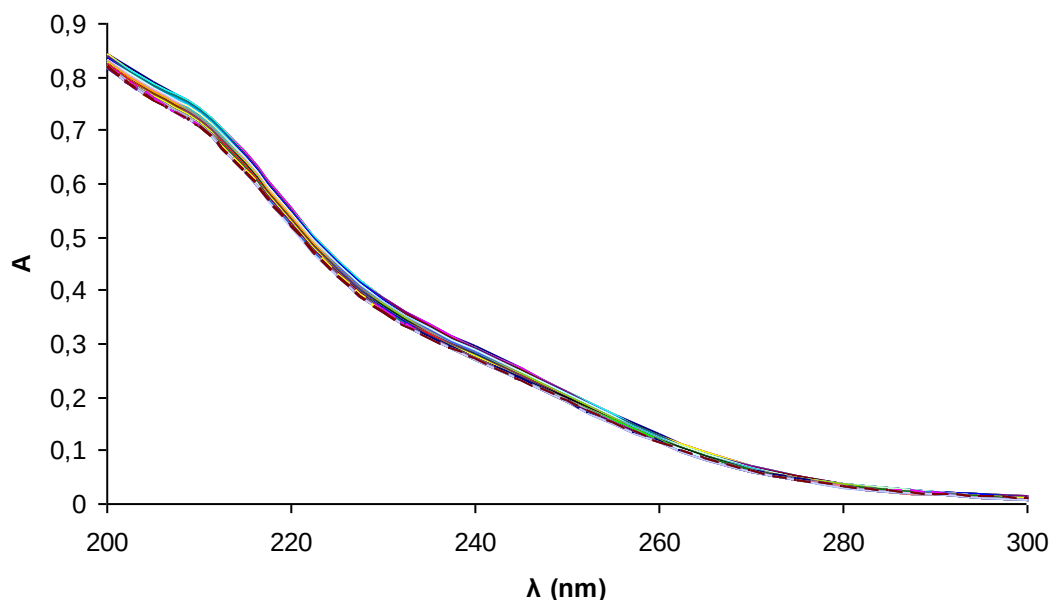
Fontos részlet a fenti ábrán a $[\text{HCOO}^-] = 0$ ponthoz tartozó mért pont: formiátion jelenléte nélkül is történik spektrális változás. Ezt a jelenséget a későbbiekben részletesen is tanulmányoztuk, ennek eredményei olvashatók a következő alfejezetben.

5.2.1 A perjodátion oldategyensúlya

Amint azt az előző ábrán láthattuk, akkor is tapasztalható spektrális változás, ha csak perjodátion van a rendszerben. Ennek megerősítésére többször is elvégeztük a következő kísérletet: a tandemküvetta egyik edényébe nátrium-perjodát oldatot adtunk, a másik edénybe pedig csak a szokásos puffert és ionerősség-állító oldatot (bórax, nátrium-perklorát) és vizet, az összerázás után pedig fotometriásan követtük a reakciót. Az eredmények nem nagy, de szignifikáns abszorbanciaváltozással járó spektrumsorok lettek (**11. ábra**). Nagyobb perjodát-koncentráció esetén intenzívebb spektrális változásokat tapasztaltunk.

A jelenség magyarázatát a perjodátion vizes oldatában beálló egyensúlyi folyamatokban kell keresnünk (lásd: 1-6. egyenletek, 4. oldal). Mivel a küvetta összerázásának pillanatában a

koncentrációviszonyok hirtelen megváltoznak, a spektrumban látható változás ezen egyensúlyok visszaállásával magyarázható.



11. ábra Teljes spektrumsor a perjodátion oldategyensúlyának beállításáról. $[\text{IO}_4^-] = 1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH} = 9,2$; $I = 1 \text{ M}$; $T = 25^\circ \text{C}$

Várakozásunkkal ellentétben a jelenség kielégítő értelmezését nem találtuk meg a szakirodalomban, ezért ennek részletes vizsgálatára sort kerítünk majd a közeljövőben. Annyi bizonyos, hogy az 1-4 reakciók egyszerű protoncsere-folyamatok, ezek diffúziókontrolláltak. Az 5-ös reakció egyensúlyát nem lehet a perjodátion teljes koncentrációjával vagy a pH-val befolyásolni, ezért az észlelt folyamat nagy valószínűséggel a 6-os reakcióban feltüntetett dimerizációhoz rendelhető.

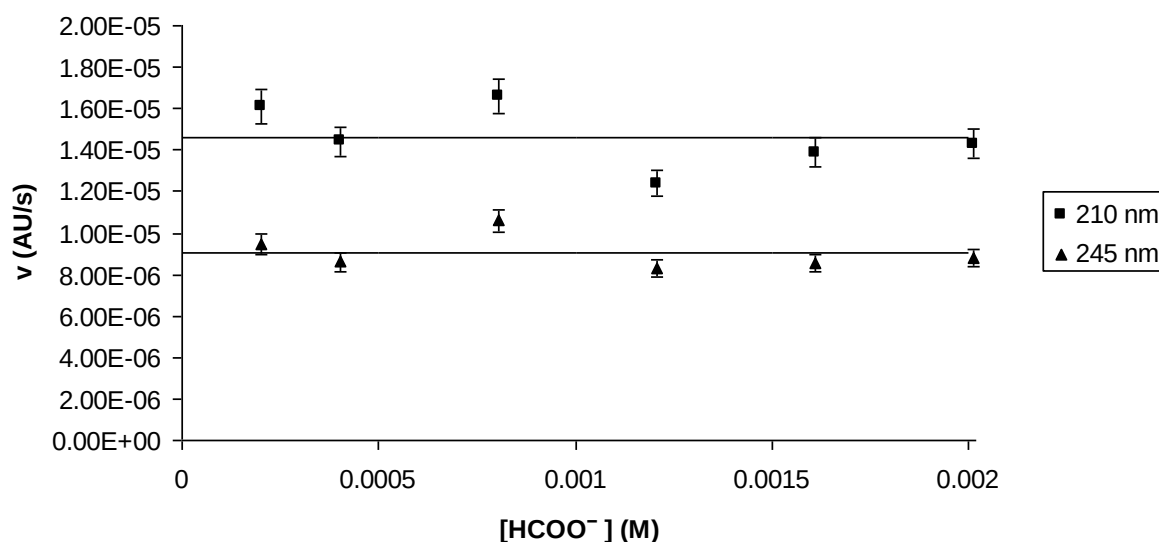
5.3 Oxidáció perjodátion és ozmium-tetroxid elegyével

A következőkben az oxidálószereleggyel végzett kísérletek eredményeit mutatom be, amelyeket az előzőekben leírtakkal azonos körülmények (pH, I, T) között végeztünk el, az egyetlen különbség az ozmium-tetroxid jelenléte a rendszerben.

A reakciósebesség kezdeti koncentrációktól való függésére egészen különböző eredményeket kaptunk az OsO_4 nélküli rendszerhez képest. A **12. ábrán** a formiátion koncentrációjától való függés látható. A mért sebességek (mindkét ábrázolt hullámhosszon)

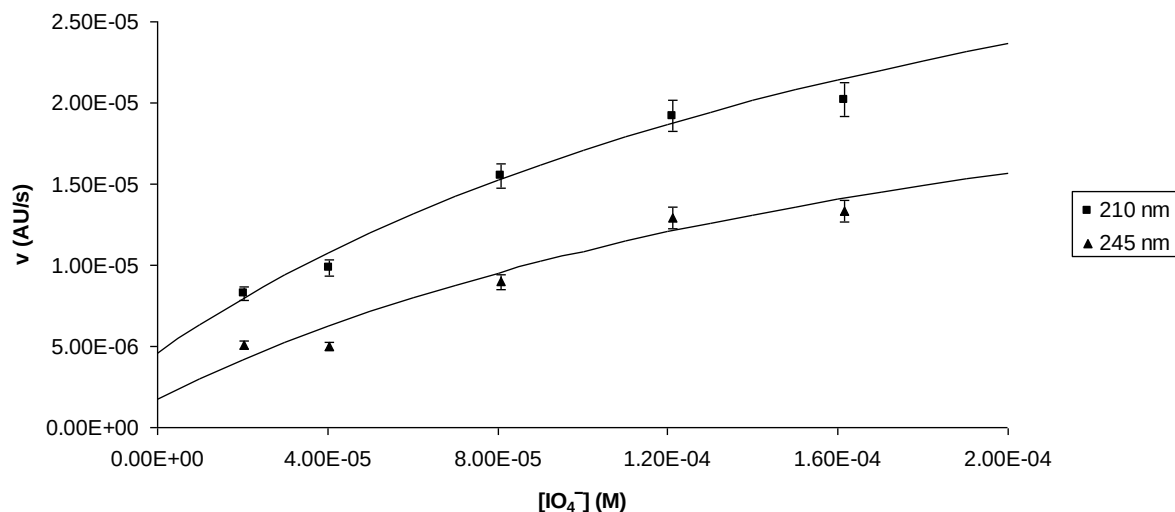
egy átlagérték körül ingadoznak. A viszonylag nagy statisztikus hiba ismét annak köszönhető, hogy nem közvetlenül a formiátiont detektáljuk, azaz a sebességekbe az előzőekben már említett, a formiátiontól független hatások is beleszólnak (az összekeverés után az ozmium-tetroxid párolgása, a perjodátionok egyensúlyainak beállása). Ettől függetlenül a pontok illeszkedése az x tengellyel párhuzamos egyenesre elfogadható, azaz megállapíthatjuk, hogy a formiátion rendűsége 0 a reakcióban.

Ezen és a következő ábrán a mért pontok szebb illeszkedése miatt az állandósult sebességeket ábrázoltam. Bár a módszert „kezdeti sebességek módszerének” hívják, jelen esetben az állandósult sebességek ugyanolyan információtartalommal bírnak.



12. ábra A formiátion kezdeti koncentrációjának hatása a reakciósebességre. $[\text{IO}_4^-] = 1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{OsO}_4] = 3,40 \times 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH} = 9,2$; $I = 1 \text{ M}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

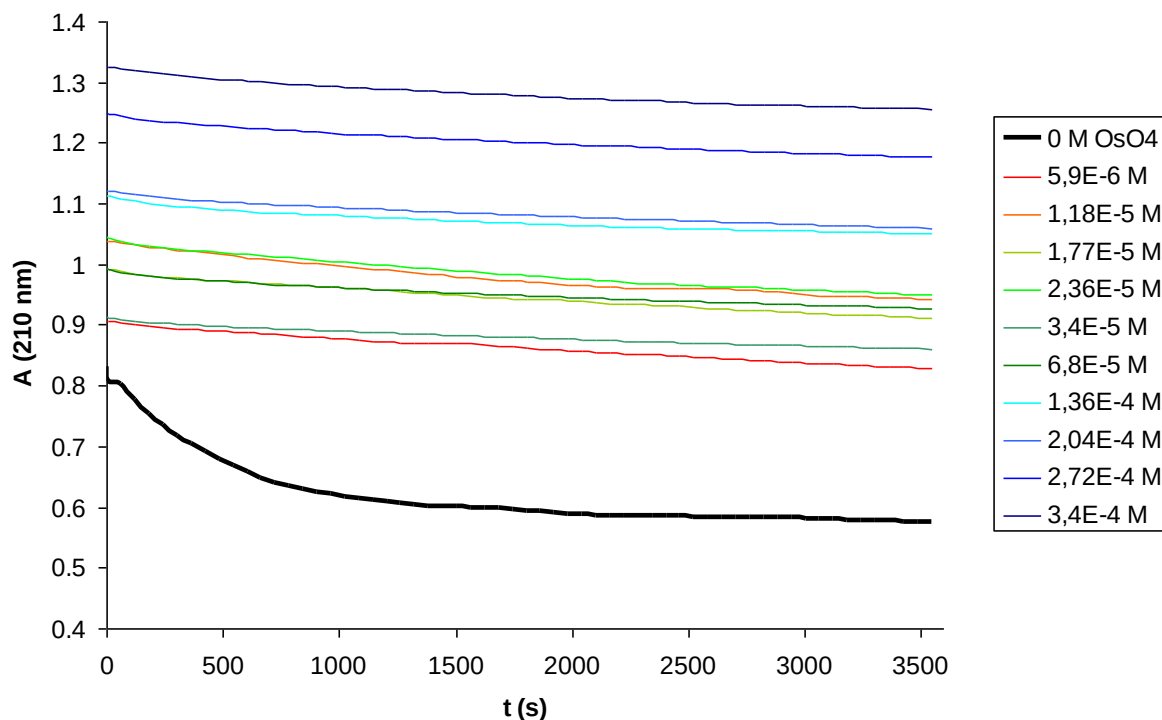
A perjodátion koncentrációjától való függés látható a **13. ábrán**. A pontokra telítési görbe illeszthető, amelynek paraméterei: $a_{210\text{nm}} = 0,180 \text{ s}^{-1}$; $a_{245\text{nm}} = 0,132 \text{ s}^{-1}$; $b = 4880 \text{ dm}^3/\text{mol}$; $c_{210\text{nm}} = 4,62 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $c_{245\text{nm}} = 1,74 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Az előző fejezetben leírtakhoz hasonlóan ez is összetett mechanizmusra (reaktánsasszociáció, változó sebesség-meghatározó lépés) utal.



13. ábra A perjodátion kezdeti koncentrációjának hatása a reakciósebességre. $[\text{OsO}_4] = 1,70 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{HCOO}^-] = 3,44 \times 10^{-3} \text{ M}$; $\text{pH} = 9,2$; $I = 1 \text{ M}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Az ozmium-tetroxid hatása a reakciósebességre az előzőeknél valamivel bonyolultabb. Az állandósult sebességeket ábrázolva a kezdeti koncentráció függvényében nulladrendű függést tapasztalhatunk (kis koncentrációknál némileg nagyobb szórással), míg a kezdeti sebességeket ábrázolva szintén nulladrendű függést azzal a különbséggel, hogy az $[\text{OsO}_4] = 0$ pontban kiugróan nagy sebességet mértünk. A két hatást jól szemlélteti a különböző kezdeti koncentrációknál felvett kinetikai görbék összehasonlítása (**14. ábra**).

A tapasztalatokból azt a – korábbi, más rendszerben tapasztaltakkal ellentétes – következtetést vonhatjuk le, hogy az ozmium-tetroxid alapvetően megváltoztatja a reakció mechanizmusát. A $\text{NaIO}_4/\text{OsO}_4$ rendszer eddig tanulmányozott reakcióinak kinetikájától való ilyen éles eltérés olyan szubsztrátspecifikus asszociációs lépésre utal, amely sem a metán, sem a jodidion oxidációjánál nem volt megfigyelhető.



14. ábra Az ozmium-tetroxid kezdeti koncentrációjának hatása a reakciósebességre.

$[\text{IO}_4^-] = 1,01 \times 10^{-4}\text{ M}$; $[\text{HCOO}^-] = 3,44 \times 10^{-3}\text{ M}$; $\text{pH} = 9,2$; $I = 1\text{ M}$; $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$

5.4 A kísérleti eredmények értelmezése

A perjodátion és a formiátion közötti közvetlen reakció perjodátionra elsőrendűnek tűnik (**9. ábra**), a formiátion koncentrációjának növelésével pedig telítési görbe szerint változik a sebesség (**10. ábra**). Tehát az összesített sebességi egyenlet alakja:

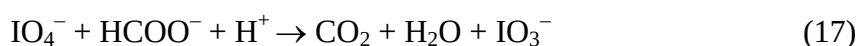
$$v_0 = \frac{d[\text{IO}_4^-][\text{HCOO}^-]}{e + [\text{HCOO}^-]} + f[\text{IO}_4^-] \quad (15)$$

Az ilyen alakú kinetikai egyenletek leggyakoribb értelmezése a reaktánsok asszociációját, például első folyamatként gyors komplexképződést, majd azt követő sebességhatározó lépést feltételez. A sebességben megfigyelt telítést ilyen esetben a komplexképződés gyakorlatilag teljessé válása okozza.

Ilyen típusú gyors előegyensúly nem tűnik valószínűnek a perjodátion és a formiátion között. Két negatív ion nem specifikus asszociációja eleve valószínűtlen, ráadásul a **10. ábra**

tanúsága szerint a képződő termék stabilitási állandójának meglehetősen nagynek kellene lennie.

A telítési effektus másik lehetséges magyarázata az, hogy az észlelt abszorbanciaváltozást okozó kémiai reakció sebesség-meghatározó lépése a ligandum koncentrációjának növelésével fokozatosan megváltozik. A vizsgált reakcióban adja magát a feltetelezés, hogy a perjodátion tényleges oxidáló formája a tetraéderes geometriájú szerkezet, az oldatbeli egyensúlyokban viszont az oktaéderes dominál (lásd 5. egyenlet). A telítési hatás eredete az, hogy a formiátion a kisebb koncentrációban jelen lévő, tetraéderes formával reagál: nagy formiátkoncentrációnál a kezdeti reakcióban keletkező minden IO_4^- részecske gyakorlatilag azonnal elreagál, kisebb koncentrációknál viszont a tetraéderes forma oktaéderessé visszalakulásának sem elhanyagolható a sebessége. Nagy formiátkoncentráció esetében tehát a kezdeti lépés a sebességmeghatározó, kisebb koncentrációnál pedig az a lépés, amelyben maga a formiátion oxidálódik. Reakciósémaként felírva a javaslatot:



A második reakcióban a termékoldalon a kémiaiailag leglogikusabbnak tűnő anyagok szerepelnek, ezt közvetlen kísérleti megfigyelésekkel egyelőre nem támasztottuk alá teljes egészében.

Az OsO_4 -ot is tartalmazó rendszer egészen más kinetikai sajátosságokat mutat. Formiátionra a folyamat nulladrendű (**12. ábra**), a perjodátionra vonatkozó koncentrációfüggés pedig telítési kinetikát mutat (**13. ábra**). Az is figyelemre méltó, hogy ilyen körülmények között a 210 nm-en mért abszorbanciaváltozás sebessége kisebb, mint az OsO_4 nélküli kísérletekben. Ebből azonban semmiképpen nem következik, hogy az OsO_4 inhibíciós hatással lenne a folyamatra. Mind a **14.**, mind az **5. ábrából** egyértelműen látszik, hogy OsO_4 távollétében a spektrális effektusok jelentősen eltérnek az OsO_4 jelenlétében tapasztaltaktól. Ez nem pusztán az OsO_4 , mint elnyelő részecske jelenlétének következménye: ilyen változásokat csakis új, a folyamatban termékként vagy köztitermékként képződő részecske okozhat. A legvalószínűbb jelölt erre a részecskére az ozmium 6-os oxidációs állapotú formája, az ozmátion (OsO_4^{2-}). Előkísérleteinkben meggyőződünk arról, hogy az ebben a dolgozatban alkalmazott pH- és koncentrációviszonyok között az ozmátion a perjodátion néhány tíz másodperces időskálán visszaalakítja ozmium-tetroxiddá. Így az

OsO_4^{2-} lehet a rendszerben viszonylag nagyobb koncentrációban a folyamatos keletkezés és visszaalakulás eredményeként.

Timári István egyensúlyi módszerek használatával igen alaposan bizonyította, hogy a perjodátion és az ozmium-tetroxid között nincsen még kis konverziójú asszociátumképződés sem.⁸ Ez azért lényeges, mert egy ilyen asszociátium képződése lenne a legkézenfekvőbb magyarázat arra, hogy az OsO_4 a perjodátion oxidációs reakcióira három igen eltérő redukálószerrel (metán¹, jodidion⁸, formiátion) szemben is nagyon jelentős hatást fejt ki. Az ebben a dolgozatban leírtak szerint ennek a hatásnak a legvalószínűbb oka az, hogy az OsO_4 katalizálja a perjodátion oktaéderes és tetraéderes formája közötti átmenetet, vagyis az 5-ös reakciót. Többek között ennek a lehetőségnek a részletes analízise és kísérleti tesztelése a munkánk célja jelenleg és a közeli jövőben, emellett a rendszerben zajló valamennyi reakció tanulmányozásával is foglalkozunk. Ennek az eddigi eredményei a következő fejezetben olvashatók.

6. Az Os(VI)/perjodátion reakció vizsgálata

Az előzőekben valószínűsítettük, hogy a reakció során termékként vagy közttermékként jelen lehet az ozmátion, ezért a továbbiakban célul tűztük ki, hogy megvizsgáljuk az ennek az ionnak a viselkedését az adott körülmények között. Ennek megfelelően megkezdtük az ozmátion és a perjodátion reakciójának spektrofotometriás vizsgálatát.

A reakció vizsgálata előtt felvettük a kálium-ozmát vizes oldatának spektrumát. Ebből megállapítottuk, hogy az ozmátionnak jelentős elnyelése van 236 és 297 nm-en észlelhető abszorpciós maximumokkal. A tömény oldat egyébként sötétkék színű, emiatt a látható fény nagyobb hullámhosszainál is jelentős elnyelést várnánk tőle, ezzel ellentétben 400 nm fölött már gyakorlatilag 0 abszorbanciát mértünk. Ezt a jelenséget kielégítően megmagyarázná, ha az UV-tartományba eső abszorpciós csúcsok nagyságrendekkel intenzívebbek lennének, mint a nagyobb hullámhosszaknál feltételezett csúcsok. Ezt alátámasztja az is, hogy a küvetába kerülő oldat már olyan híg volt ($2,00 \times 10^{-4}$ M), hogy szabad szemmel színtelennek látszott.

A reakciót először 15 percig figyeltük (percenként felvett spektrumokkal) a 200 és 800 nm közötti tartományban. A rendszerben az első (keverés előtti) mért pontot leszámítva semmilyen változást nem tapasztaltunk, így levontuk a következtetést, hogy csak gyorskinetikai eszközökkel megfigyelhető reakcióval van dolgunk. Ennek megfelelően elvégeztük a reakció vizsgálatát egy *Applied Photophysics SX18.MV* stopped-flow készülékkel is. (A mérések eredményei a 6.3 alfejezetben olvashatók.)

A reakció megfigyelését jelentősen megnehezítette az, hogy az ozmátiont tartalmazó oldat időben nem stabil: megváltozik a színe, ennek megfelelően a színképében is mérhető változások tapasztalhatók. Ezt a jelenséget részletesebben is megvizsgáltuk, ennek eredményei a következő alfejezetben olvashatók.

6.1 Az ozmátion átalakulása vizes oldatban

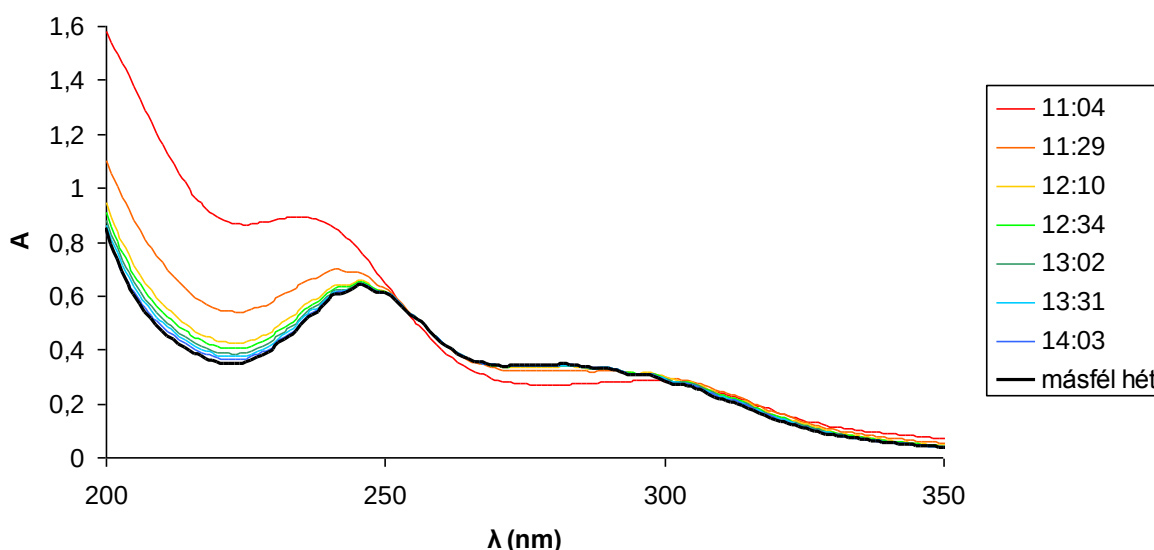
Az ozmátion és a perjodátion reakciójának vizsgálatát jelentősen megnehezíti az ozmátion átalakulása vizes oldatában, ezért kísérleteink során ezt a folyamatot is megvizsgáltuk.

A kálium-ozmát oldatának színváltozása szabad szemmel is észlelhető. Az oldat elkészítésekor ibolyaszínű – akárcsak a szilárd anyag –, azonban ez egy-két órával később

már veszít intenzitásából. Órák múlva már határozottan más, barnás narancssárga szín észlelhető, amely néhány nap alatt világossárgára változik.

A jelenség vizsgálata céljából felvettük a kálium-ozmát oldat spektrumát az elkészítés után kb. fél órás eltérésekkel, illetve felvettük a kb. másfél héttel korábban készített oldat spektrumát is. (A küvettába kerülő oldat koncentrációja minden esetben azonos, $2,00 \times 10^{-4}$ M volt.)

A **15. ábrán** jól látható, hogy a 236 nm-nél detektálható abszorpciós csúcs fokozatosan eltolódik az ozmium-tetroxid 246 nm-es elnyelési maximuma felé, amelyen megfigyelhető az OsO_4 jellegzetes rezgési finomszerkezetének megjelenése is.



15. ábra: Spektrális változások a K_2OsO_4 vizes oldatában. $[\text{K}_2\text{OsO}_4] = 2,00 \times 10^{-4}$ M

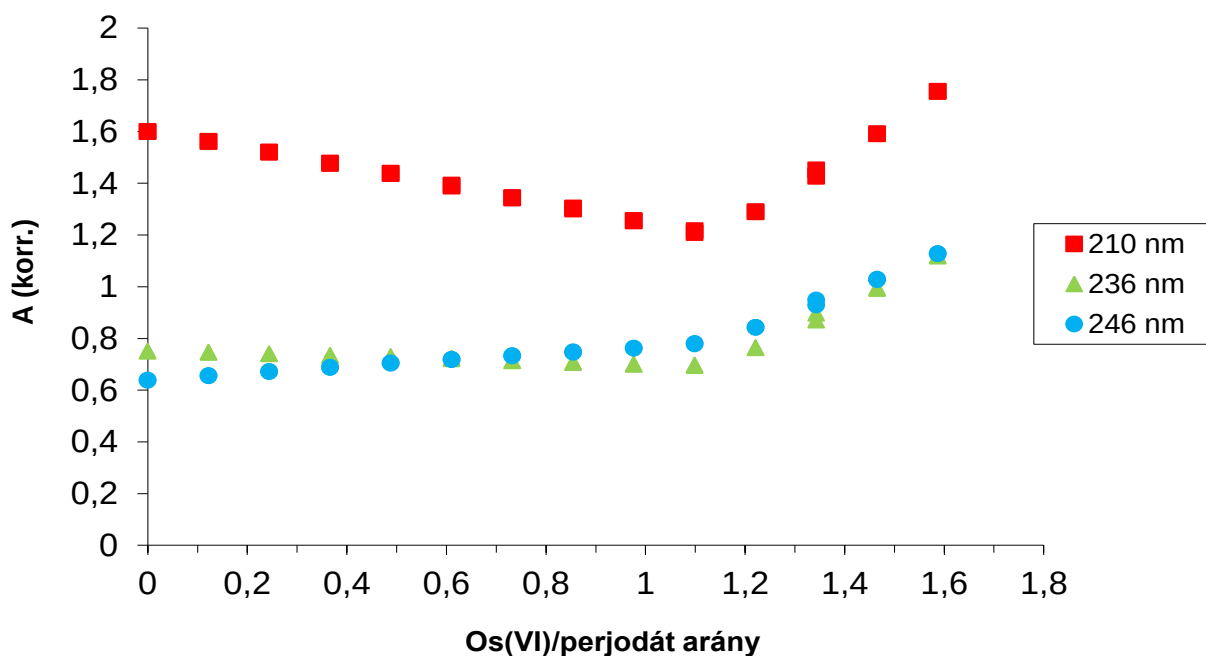
A spektrumsor tanúsága szerint az ozmátion folyamatosan ozmium-tetroxiddá (illetve perozmátionná) alakul át, tehát oxidálódik. A jelenség magyarázatára két okot találtunk az irodalomban. Az ozmátion egyrészt diszproporcionálódik Os(IV) -, illetve Os(VIII) -tartalmú részecskékre, másrészt a levegő oxigénje is képes oxidálni.^{12,13} Az előbbi folyamat savas közegben meglehetősen gyors, viszont 10-es pH fölött már gyakorlatilag elhanyagolható a sebessége. Ennek megfelelően a későbbiekben a kálium-ozmáttal végzett kísérletek előkészítése során 11-re állítottuk a törzsoldat pH-ját nátrium-hidroxid hozzáadásával. Valamivel nehezebb feladat volt a levegő oxigénjének kizárása. Ennek érdekében az oldatkészítéshez használt ioncserélt vízen néhány percig argont buborékolattunk át, az oldatot pedig közvetlenül ezután készítettük el. Ezenkívül az oldatkészítés és a mérés közötti

„holtidőt” is megpróbáltuk minimalizálni. A leírt változtatásokkal elkészített oldatunk már stabilnak volt tekinthető abban a maximum néhány órás intervallumban, amíg a kísérleteket elvégeztük.

6.2 A reakció sztöchiometriájának meghatározása

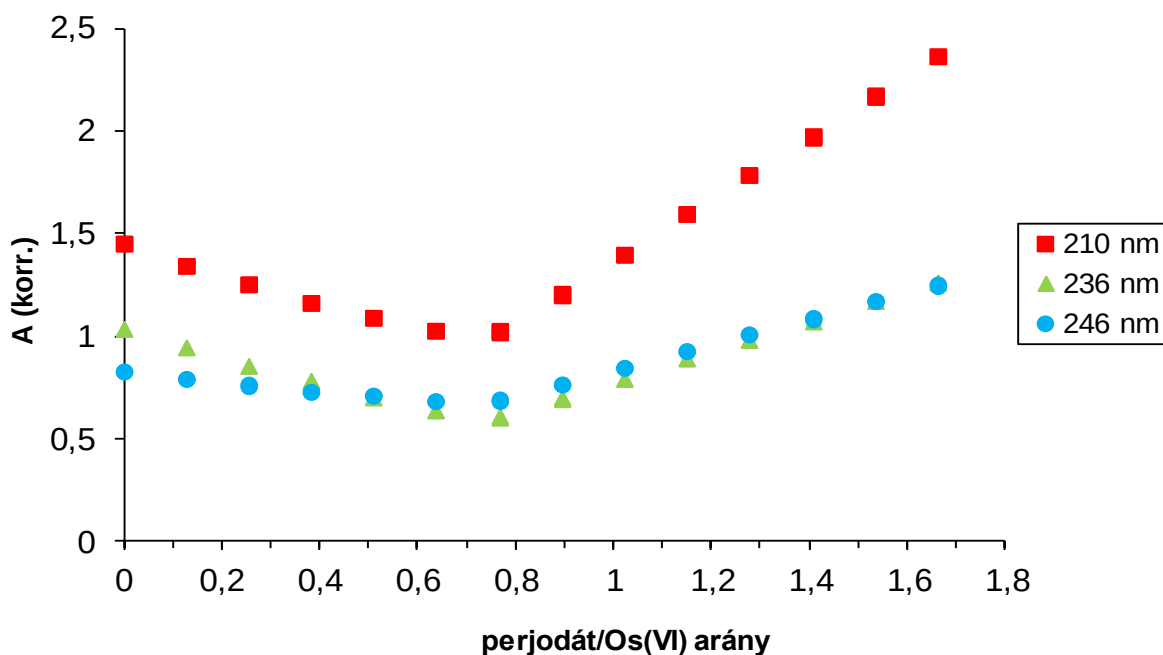
Az ozmátion és a perjodátion közötti reakció sztöchiometriáját fotometriás titrálással határoztuk meg. A módszer lényege, hogy A reaktáns B reaktánshoz való adagolásakor a reakció sztöchiometrikus reaktánsarányának elérésekor töréspont jelentkezik az oldat fényelnyelésében elvileg az összes olyan hullámhosszon, ahol legalább egy reaktánsnak vagy terméknek van elnyelése. Értelmszerűen szükséges, hogy a reakció egyrészt nemegyensúlyi folyamat legyen, másrészt gyorsabb legyen a „titrálószer” adagolásának a sebességénél.

Kísérleteink során az ozmátionra nézve 5×10^{-4} M koncentrációjú oldat 2 ml-ét titráltuk a perjodátionra nézve 2×10^{-4} M koncentrációjú oldattal és fordítva. A kiindulási oldat UV-látható spektrumának felvétele után a „titrálószerből” 100-100 μ l-es részleteket adtunk a kuvetta tartalmához, majd rövid idő elteltével újra felvettük az oldat spektrumát. Ezt tizenhárom lépésen keresztül végeztük, majd kiértékeltek az eredményeket.



16. ábra: Perjodátion-tartalmú oldat titrálása Os(VI)-tartalmú oldattal. A vízszintes tengelyen anyagmennyiség-arány szerepel. $[\text{NaIO}_4] = 2 \times 10^{-4}$ M, $[\text{K}_2\text{OsO}_4] = 5 \times 10^{-4}$ M

Az UV-látható spektrumokból legjobban azokon a hullámhosszokon tudtuk a sztöchiometrikus reaktánsarányhoz tartozó töréspontokat észlelni, ahol valamelyik reaktánsnak vagy terméknek elnyelési maximuma van, konkrétan 210 nm-en (perjodátion), 236 nm-en (ozmátion) és 246 nm-en (ozmium-tetroxid). A **16. ábrán** $n(\text{Os(VI)})/n(\text{IO}_4^-) = 1,1$ aránynál jelentkezik az említett töréspont, amely legjobban a perjodátion elnyelési maximumán érzékelhető. A **17. ábrán** az előzőhöz képest fordított kísérlet, azaz az Os(VI)-tartalmú oldat NaIO_4 -oldattal való titrálásának eredményei láthatók. Ebben az esetben a töréspont $n(\text{IO}_4^-)/n(\text{Os(VI)}) = 0,8$ aránynál látható. Az abszorbanciát az előző esethez hasonlóan itt is korrigáltuk az oldat hígulásával. Emiatt ezen a diagramon 2 fölötti abszorbanciaértékek is előfordulnak, de ezek nem a mért értékek.



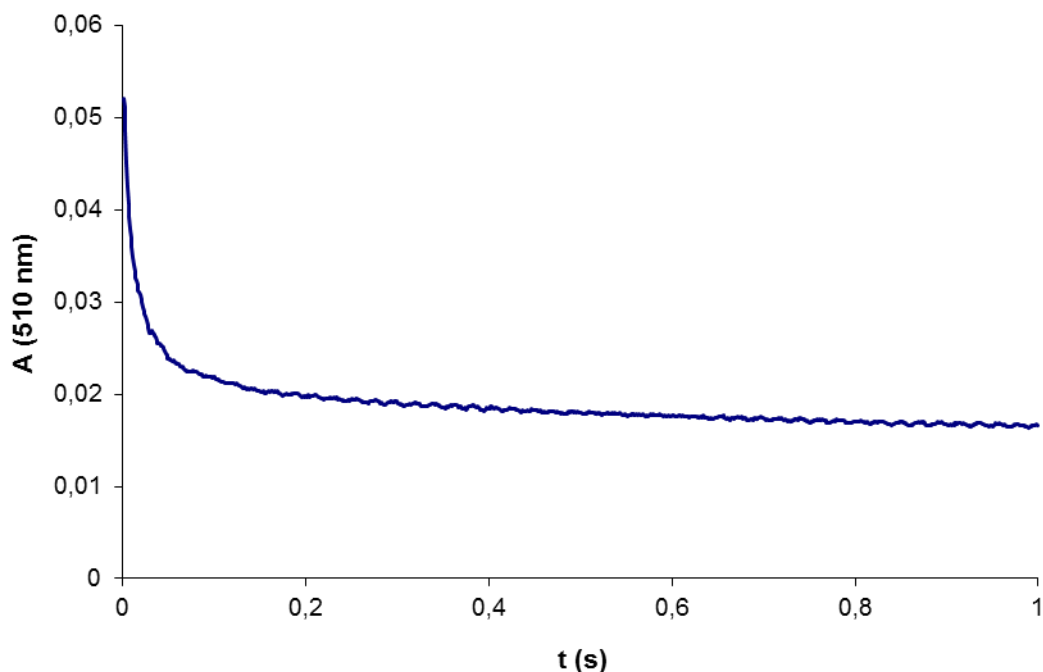
17. ábra: Os(VI)-tartalmú oldat titrálása perjodátion-tartalmú oldattal. A vízszintes tengelyen anyagmennyiség-arány szerepel. $[\text{K}_2\text{OsO}_4] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{NaIO}_4] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$

Szembetűnő, hogy a töréspont egyik esetben sem pontosan 1:1 aránynál jelentkezik. Mindkét esetben úgy tűnik, hogy az azonos mennyiségnél kicsivel több Os(VI)-ra van szükség a perjodátion redukciójához. Ennek valószínűleg az az oka, hogy az előző alfejezetben említett, az ozmátion átalakulásával járó zavaró folyamatokat nem sikerült teljes mértékben kizárnunk.

Az eredmények alapján tehát lényegében 1:1 sztöchiometriát állapíthatunk meg az ozmátion és a perjodátion reakciójára, noha nem sikerült minden zavaró hatást kiküszöbölnünk. Ez egyúttal arra is utal, hogy a perjodátionból képződő redukciós termék ebben az esetben is a jodátion.

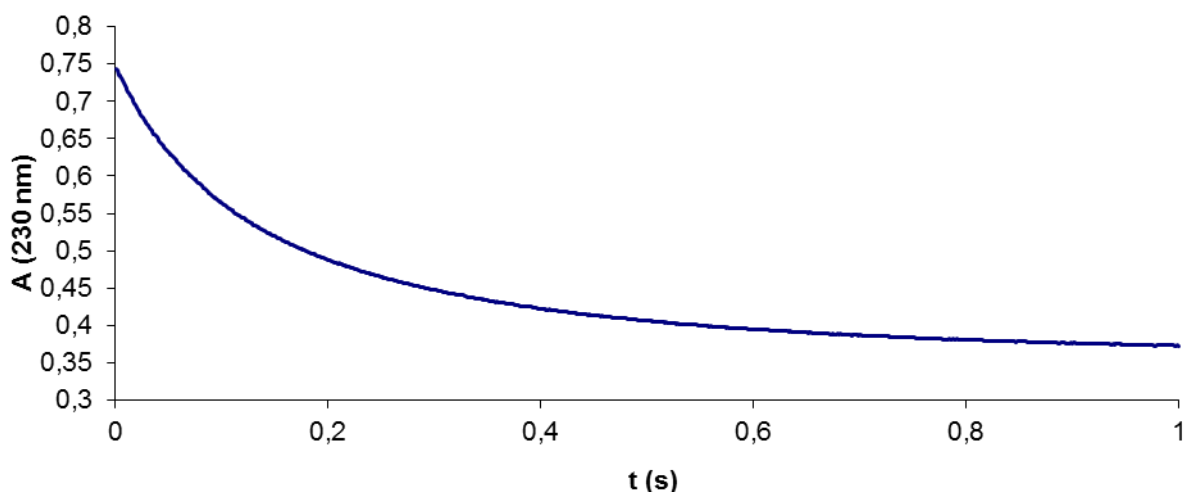
6.3 A reakció kinetikai vizsgálata

Az Os(VI)-perjodátion reakció kinetikai vizsgálatát stopped-flow módszerrel végeztük a reakció gyorsaságára való tekintettel. Az eredeti szándékunk az volt, hogy egy valamelyik reaktánsra vagy termékre szelektív hullámhosszon követjük a reakciót és a pszeudorendek módszerével meghatározzuk a reakció rendűségét a különböző reaktánsokra nézve. Erre az 510 nm-es hullámhossz eleinte ideálisnak tűnt, mivel ott csak az ozmátionnak van elnyelése. Ez az elképzelésünk viszont sajnos meghiúsult, ugyanis 510 nm-en az ozmátion moláris abszorbanciája meglehetősen kicsi ($\sim 30 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), így a detektált abszorbanciaváltozás még nagy koncentrációknál ($\sim 0,01\text{-}0,1 \text{ M}$) sem volt elegendő ahhoz, hogy a görbéket kiértékelhessük. (18. ábra)



18. ábra: Az Os(VI)-perjodátion reakció kinetikai görbéje 510 nm-en. $[\text{K}_2\text{OsO}_4] = 0,01 \text{ M}$, $[\text{NaIO}_4] = 0,1 \text{ M}$

Az előzőekből következően olyan hullámhosszt kellett választanunk a további mérésekhez, ahol jelentős abszorbanciaváltozás várható. Ennek kiválasztásánál a reaktánsok és a termékek moláris abszorbanciáját vettük alapul. Olyan hullámhosszt választottunk (230 nm), ahol a lehető legnagyobb a különbség a reaktánsoldalon és a termékoldalon szereplő anyagok moláris abszorbanciái között. (19. ábra)



19. ábra: Az Os(VI)-perjodátion reakció kinetikai görbéje 230 nm-en. $[K_2OsO_4] = 1 \times 10^{-4}$ M, $[NaIO_4] = 5 \times 10^{-5}$ M

Ezekkel a mérésekkel már lehetővé vált a görbék kiértékelése, amelyet a *Micromath Scientist 2.01* programmal végeztünk el. Kiindulásképpen azt feltételeztük, hogy a reakció másodrendű (elsőrendű mindkét reaktánsra nézve). A mért pontokra a nemlineáris legkisebb négyzetek módszerén alapuló algoritmussal másodrendű görbét illesztettünk, amit A és B anyag reakciójára az alábbi általános egyenlet ír le:

$$A = \frac{\Delta \varepsilon \Delta_0 [A]_0}{[B]_0 e^{k \Delta_0 t} - [A]_0} + A_\infty \quad (18)$$

A fenti egyenletben $\Delta \varepsilon = \varepsilon(\text{reaktánsok}) - \varepsilon(\text{termékek})$, $\Delta_0 = [B]_0 - [A]_0$, A_∞ pedig a reakció lejátszódása után mért abszorbancia. Az $[A]_0 = [B]_0$ esetben $\Delta_0 = 0$, ekkor az abszorbancia a következő egyenlet szerint alakul:

$$A = \frac{\Delta \varepsilon \Delta_0 [A]_0}{1 + [A]_0 k t} + A_\infty \quad (19)$$

Kísérleteink során az ozmátion kezdeti koncentrációja egységesen 1×10^{-4} M volt, a perjodátion koncentrációját pedig 1×10^{-5} és 5×10^{-4} M között változtattuk. Az esetek többségében a mért pontok jól illeszkedtek a másodrendű görbére, így megállapíthatjuk, hogy a reakció valószínűleg mindkét reaktánsra nézve elsőrendű, összességében másodrendű. Az illesztéssel meghatározott másodrendű sebességi együttható:

$$k = (7,3 \pm 0,5) \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

A mért és a reakció során elméletileg várható abszorbanciaváltozások azokban az esetekben tértek el egymástól jelentősen, amikor a perjodátion volt feleslegben az ozmátionhoz képest. Ezekben az esetekben a mért pontok általában rosszabbul illeszkedtek a másodrendű görbére és a sebességi együttható számolt értéke is kétszerese-háromszorosa volt a többi esetben meghatározott értéknek. A fenti átlagérték kiszámításakor az említett esetek eredményeit nem vettük figyelembe. Az eltérések oka az lehet, hogy azokban az esetekben, amikor a rendszerben kevesebb az ozmátion, mint a perjodátion, a perjodátion fogyása (koncentrációváltozása) kisebb lesz, mint az ozmátioné, mert az ozmátiont fogyasztó egyéb folyamatok (lásd 6.1 alfejezet) a perjodátiont nem fogyasztják.

7. Összefoglalás

Kutatómunkánk során a perjodátion/ozmium-tetroxid rendszer formiátionnal való reakciójának kinetikáját vizsgáltuk. UV/VIS spektrofotometriai méréseink során meghatároztuk a reakciósebesség függését a reaktánsok koncentrációjától és az eredmények értelmezésére kinetikai modellt állítottunk fel.

Összehasonlításuképpen megvizsgáltuk a perjodátion és formiátion közötti reakciót is, ozmium-tetroxid nélkül, de egyébiránt azonos körülmények között. Eredményeinkből arra következtethetünk, hogy a két reakció mechanizmusa egymástól lényegesen különböző. Az eddigi eredmények alapján azt valószínűsítjük, hogy az valamelyik ozmium-tartalmú részecske szerepe a reakcióban a perjodátion – oxidatív reaktivitás szempontjából jelentősen eltérő – tetraéderes, illetve oktaéderes formái közötti reakció katalízise lehet.

Ebből kiindulva vizsgáltuk a termékként vagy köztitermékként valószínűsíthetően megjelenő ozmátion és a perjodátion reakcióját is: meghatároztuk a folyamat sztöchiometriáját, a reakció rendűségét az egyes reaktánsokra nézve, valamint a sebességi együtthatót.

Bár a felvázolt kinetikai modellnek egyelőre nem tudjuk minden egyes pontját kísérleti adatokkal alátámasztani, az mindenképpen jó kiindulópontot jelent a munkánk további szakaszaiban kapott eredmények értelmezéséhez.

8. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Lente Gábor egyetemi docensnek, aki irányította és segítette munkámat, és megismertetett a reakciókinetikai módszerek és vizsgálatok alapjaival.

Köszönöm kutatócsoportunk vezetőjének, Dr. Fábíán Istvánnak, hogy a kutatómunka feltételeit biztosította.

Köszönet illeti Dr. Mario Gabričević vendégkutatót az NMR mérések során nyújtott segítségért.

Köszönöm kutatócsoportunk tagjainak, illetve családomnak és barátaimnak mindenkori segítségüket és támogatásukat.

Az OTDK-ra való nevezés feltételeit a Debreceni Egyetem a *TÁMOP-4.2.2/B-10/-1-2010-0024* pályázat segítségével biztosította.

9. Irodalomjegyzék

- 1.) Osaka, T.; Watson, E. J.; Dehestani, A.; Bales, B. C.; Mayer, J. M. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7593. és a benne hivatkozott cikkek
- 2.) N. N. Greenwood és A. Earnshaw: Az elemek kémiája (2. kiadás), **1997**
- 3.) Downs, A. J.; Adams, C. J.; Bailar, J. C.; Emeléus, H. J.; Nyholm, R. S.; Trotman-Dickenson, A. F. *Comp. Inorg. Chem.* **1973**, *2*, 1435.
- 4.) Kerezsi, I.; Lente, G.; Fábián, I. *Dalton Trans.* **2004**, 342.
- 5.) Krebs, B.; Hasse, K. D. *Acta Cryst.* **1976**, *32B*, 1334.
- 6.) Anderson, L. H.; Yost, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1823.
- 7.) Galbács, Z. M.; Zsednai, Á.; Csányi, L. J. *Trans. Met. Chem.* **1983**, *8*, 328.
- 8.) Timári István: Jodidion oxidációja ozmium-tetroxid és perjodátion elegyével, szakdolgozat, Debreceni Egyetem, 2010.
- 9.) Pappo, R.; Allen, D. S., Jr.; Lemieux, R. U.; Johnson, W. S. *J. Org. Chem.* **1956**, *21* (4), 478.
- 10.) Hugar, G. H.; Nandibewoor, S. T. *Trans. Met. Chem.* **1994**, *19*, 215.
- 11.) Tripathi, R.; Upadhyay, S. K. *Wiley Periodicals, Inc. Int. J. Chem. Kinet.* **2004**, *36*, 441.
- 12.) Rylander, P. N. *Engelhard Industries Tech. Bull.* **1968**, *9*, 90.
- 13.) Galbács, Z. M.; Nagy, L.; Csányi, L. J. *Polyhedron*, **1982**, *1*, 175.